



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 43 21 373 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 21 373.1  
22 Anmeldetag: 26. 6. 93  
43 Offenlegungstag: 5. 1. 95

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 03 C 3/085  
C 03 C 3/095  
C 03 C 3/097  
C 03 C 3/11  
C 03 C 10/14  
C 03 C 10/04  
C 03 C 4/10  
F 24 C 15/10  
A 47 J 36/02  
F 24 C 7/04  
F 26 B 3/30

DE 43 21 373 A 1

71 Anmelder:  
Schott Glaswerke, 55122 Mainz, DE

72 Erfinder:  
Krolla, Georg, Dipl.-Ing., 55122 Mainz, DE; Kißl, Paul,  
55127 Mainz, DE; Naß, Peter, Dr., 55120 Mainz, DE;  
Schaupert, Kurt, Dr., 65719 Hofheim, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Transparentes oder transluzentes anorganisches Material mit hoher Transmission im Wellenlängenbereich von 2700 bis 3300 nm.

57 Transparentes oder transluzentes anorganisches Material, insbesondere eine Glaskeramik und/oder ein Verbundwerkstoff mit einem niedrigen mittleren thermischen Längenausdehnungs-Koeffizienten  $\alpha$   $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $700^{\circ}\text{C}$  im Bereich von  $-1 \times 10^{-6}$  bis  $+2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  mit der Zusammensetzung (in Masse-%) von  $\text{Li}_2\text{O}$  2,5-6,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  0-4,0,  $\text{K}_2\text{O}$  0-4,0,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  0,2-4,0,  $\text{MgO}$  0-3,0,  $\text{ZnO}$  0-3,0,  $\text{BaO}$  0-3,5,  $\text{CaO}$  0-1,0,  $\text{SrO}$  0-1,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18-28,  $\text{SiO}_2$  50-70,  $\text{TiO}_2$  1,0-7,0,  $\text{ZrO}_2$  0-3,5,  $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$  1,0-7,0,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0-8,0, mit färbenden Komponenten (in Masse-%) wie  $\text{V}_2\text{O}_5$  0-2,0,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0-2,0,  $\text{MnO}$  0-2,0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0-2,0,  $\text{CoO}$  0-2,0,  $\text{NiO}$  0-2,0, und ggf. mit üblichen Läutermitteln wie  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  mit Hochquarz- und/oder Keatit-Mischkristallen als wesentlicher Kristallphase, das eine einstellbare Transmission besitzt und insbesondere zur Herstellung von Platten, von Rohren oder von Formteilen geeignet ist, wobei das anorganische Material einen Wassergehalt von kleiner 0,03 Mol/l aufweist.

DE 43 21 373 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 94 408 061/367

13/41

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein transparentes oder transluzentes anorganisches Material, insbesondere eine Glaskeramik und/oder einen Verbundwerkstoff mit niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$   $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $700^{\circ}\text{C}$  im Bereich von  $-1 \times 10^{-6}$  bis  $+2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , mit einer Zusammensetzung (in Masse-%):

$\text{Li}_2\text{O}$  2,5–6,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  0–4,0,  $\text{K}_2\text{O}$  0–4,0,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  0,2–4,0,  $\text{MgO}$  0–3,0,  $\text{ZnO}$  0–3,0,  $\text{BaO}$  0–3,5,  $\text{CaO}$  0–1,0,  $\text{SrO}$  0–1,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18–28,  $\text{SiO}_2$  50–70,  $\text{TiO}_2$  1,0–7,0,  $\text{ZrO}_2$  0–3,5,  $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$  1,0–7,0,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0–8,0,

optional mit färbenden Komponenten (in Masse-%):

$\text{V}_2\text{O}_5$  0–2,0,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0–2,0,  $\text{MnO}$  0–2,0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0–2,0,  $\text{CoO}$  0–2,0,  $\text{NiO}$  0–2,0

und ggf. mit üblichen Läutermitteln wie  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , mit Hochquarz- und/oder Keatit-Mischkristallen als wesentlicher Kristallphase, das eine einstellbare Transmission besitzt und z. B. auch zur Herstellung von Platten, von Rohren oder von Formteilen geeignet ist und auf ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.

Im sichtbaren Wellenlängenbereich transparente oder transluzente und hochtemperaturwechselbeständige anorganische Materialien, wie Glaskeramiken, die z. B. als beheizbare Platten Anwendung finden, sind bekannt und kommerziell erhältlich. Diese Glaskeramiken sind mittels färbender Oxide wie  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{CuO}$  eingefärbt. Der Einfluß dieser färbenden Oxide auf die Farbgebung, d. h. auf die Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich, ist eingehend untersucht worden.

So wird in der DE-AS 15 96 858 der Einfluß der einzelnen Oxide  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie von  $\text{CoO}$  in Kombination mit  $\text{MnO}_2$  und  $\text{CuO}$  auf die Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich beschrieben.

In der US-PS 3 788 856 wird die Wirkung von Kombinationen von jeweils zwei der Oxide  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$  auf die Transmission im Wellenlängenbereich von 400–700 nm untersucht; darüber hinaus wird die gleichzeitige Wirkung der drei Oxide  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie diejenige von  $\text{V}_2\text{O}_5$  auf die Transmission beschrieben; für die  $\text{V}_2\text{O}_5$ -haltige Glaskeramik wird ohne Angabe von Meßergebnissen auf deren gute Transparenz im IR-Bereich hingewiesen.

In der DE-PS 24 29 563 wird die gemeinsame Wirkung der vier Oxide  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}_2$  auf die Transmission beschrieben; dabei wird im Wellenlängenbereich von 700–800 nm eine Transmission von über 70% beobachtet, die maßgebend für den Farbton in Durchsicht ist, während die IR-Transmission zum Teil auf unter 10% absinkt.

In der US-PS 4 211 820 wird eine braune Glaskeramik beschrieben, bei der die Einfärbung durch  $\text{TiO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  erzielt wird; daneben ist als färbendes Oxid nur noch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in geringen Mengen enthalten. Die Charakterisierung der Transmission ist unzureichend, und es kann nur vermutet werden, daß die Braunfärbung durch Messungen der Transmission an 5 mm dicken Proben bei  $\lambda = 800 \text{ nm}$  charakterisiert werden soll. Angaben über die Transmission im IR-Bereich liegen nicht vor.

Aus der EP 0 220 333 B1 schließlich ist eine durch-

sichtige farbige, Hoch-Quarz-Mischkristalle enthaltende Glaskeramik bekannt, die in der Aufsicht schwarz und in der Durchsicht violett oder braun bis dunkelrot erscheint, insbesondere zur Herstellung von beheizbaren Platten, wobei die durch Temperaturbelastungen bedingte Änderung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Transmission gering ist, die Transmission im IR-Bereich zwischen 800 nm und 2,6 im variabel eingestellt werden kann und sie folgende Zusammensetzung (in Gew.-%) besitzt:

$\text{SiO}_2$  62–68,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19,5–22,5,  $\text{Li}_2\text{O}$  3,0–4,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  0–1,0,  $\text{K}_2\text{O}$  0–1,0,  $\text{BaO}$  1,5–3,5,  $\text{CaO}$  0–1,0,  $\text{MgO}$  0–0,5,  $\text{ZnO}$  0,5–2,5,  $\text{TiO}_2$  1,5–5,0,  $\text{ZrO}_2$  0–3,0,  $\text{MnO}_2$  0–0,4,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0–0,2,  $\text{CoO}$  0–0,3,  $\text{NiO}$  0–0,3,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0–0,8,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0–0,2,  $\text{F}$  0–0,2,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0–2,0,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0–2,0,  $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  0,5–1,5,  $\Sigma \text{BaO} + \text{CaO}$  1,5–4,0,  $\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$  3,5–5,5,  $\Sigma \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$  0,5–2,5, und

wobei die Färbung durch Kombination von Oxiden aus der Gruppe  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ermöglicht wird, und sie durch eine Wärmebehandlung zwischen  $680^{\circ}\text{C}$  und  $920^{\circ}\text{C}$  aus diesem Glaskeramikausgangsglas umgewandelt worden ist.

Wie aus dem genannten Stand der Technik hervorgeht, ist der Einfluß von färbenden Oxiden auf die Transmission im sichtbaren Bereich der h-Quarz-Mischkristall-haltigen Glaskeramiken eingehend untersucht worden. Danach ist es z. B. möglich, heizbare Platten mit folgenden Eigenschaften gezielt herzustellen: ca. 4 mm dicke Platten erscheinen in Aufsicht undurchsichtig (schwarz), während sie in Durchsicht violett, braun, bis dunkelrot erscheinen; bei der Verwendung als Kochfläche oder bei ähnlichen Anwendungen führt dies dazu, daß während des Betriebes die Heizelemente gut zu erkennen sind, während sie im unbenutzten Zustand durch die Kochfläche abgedeckt werden.

Im Gegensatz zur Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich ist der Einfluß der färbenden Oxide auf die Transmission im IR-Bereich größer 2,6 im weniger untersucht.

Aus der US-PS 4,057,434 ist eine undurchsichtige Glaskeramik bekannt, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $20^{\circ}\text{C}$  bis  $700^{\circ}\text{C}$ ) von weniger als  $15 \times 10^{-7}/\text{K}$ , mit ausgezeichneter chemischer Stabilität, einer Infrarot-Transmission bei einer Wellenlänge von 3,5  $\mu\text{m}$  durch eine polierte Platte von 4,25 mm Dicke, von größer als 40%, mit  $\beta$ -Spodumen als der einzigen Kristallphase, bestehend aus (in Gew.-% auf Oxidbasis) 2,5–4,5%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 0,75–3,5%  $\text{ZnO}$ , 17,5–21%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 65–71%  $\text{SiO}_2$ , 3,5–6%  $\text{TiO}_2$  und vollkommen frei von Erdalkali-Oxiden und Alkali-Oxiden außer  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{ZrO}_2$ .

Die US-PS 4,575,493 hat ein infrarotdurchlässiges Glas zum Gegenstand, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von weniger als  $4,24 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  gemessen zwischen  $25^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$ , das besteht aus (in Mol.%):  $\text{ZnO}$  15–30,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2–10,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  2–15 und  $\text{GeO}_2$  40–75.

Von den kommerziell erhältlichen Glaskeramiken, z. B. der Firma Corning, Corning Code 9632, ist bekannt, daß die mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  eingefärbten Glaskeramiken im IR-Bereich von 1–2,6  $\mu\text{m}$  eine sehr hohe Transmission besitzen, nämlich von ca. 80% für 4 mm dicke Proben; auch die von der Firma Schott vertriebenen Glaskeramik-Kochflächen mit der Bezeichnung CERANR "HIGH<sup>®</sup> TRANS", die mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  eingefärbt sind, zeigen eine sehr hohe IR-Transmission, die für 3 mm dicke Pro-

ben bis  $\lambda = 2,6 \mu\text{m}$  etwa bei 80% liegt.

Im Bereich der Wellenlängen von  $2,7 \mu\text{m}$  bis  $3,3 \mu\text{m}$  jedoch sinkt die IR-Transmission bei allen heute auf dem Markt befindlichen Glaskeramiken auf z. T. sehr niedrige Werte, z. B. von unter 5% bei einer Wellenlänge von  $2,8 \mu\text{m}$  für eine 3 mm dicke Glaskeramikplatte ab.

Betrachtet man z. B. beheizbare Platten in ihrer Anwendung als Kochfläche, so erkennt man aber, daß die IR-Transmission eine der bestimmenden Größen für eine gute Leistungsfähigkeit des Kochsystems, d. h. für kurze Ankochzeiten und geringen Energieverbrauch ist. Die am weitesten verbreiteten Heizkörper mit offenen Glühwendeln strahlen im Bereich von  $2,7 \mu\text{m}$  bis  $3,3 \mu\text{m}$  mit 80% bis 95% ihrer maximalen Emission; gerade dieser Bereich wird aber von den heute am Markt befindlichen Materialien absorbiert. Die dort abgestrahlte Energie steht somit nicht direkt am Topfboden zur Verfügung, sondern nur über Wärmeleitung oder Sekundärstrahlung der erhitzten Kochfläche.

Sowohl in der DE-PS 24 37 026 als auch in der Schott-Information 2/84 wurde nachgewiesen, daß eine Optimierung des Kochsystems, insbesondere wegen der unterschiedlichen Topfqualitäten, sehr schwierig ist und nicht allein aber doch wesentlich durch Änderung der IR-Durchlässigkeit der Kochfläche möglich ist.

Auch die Entwicklung von Heizkörpern für Glaskeramik ist heute keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. In der Zukunft ist durchaus mit Heizsystemen zu rechnen, die gegenüber den derzeitigen Heizkörpern für Kochflächen eine unterschiedliche Strahlungseigenschaft aufweisen und/oder die aus mehreren Heizbereichen mit unterschiedlicher Strahlertemperatur bzw. — Charakteristik aufgebaut sind.

Diese Beheizungssysteme sollen bei der Entwicklung einer optimierten Glaskeramik mit berücksichtigt werden.

Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind daher

1. Die Bereitstellung von Kochsystemen mit verbessertem Energietransport vom Heizkörper zum Kochgeschirr. Insbesondere bei Kochgeschirr mit "schlechten" Eigenschaften bezüglich Wärmeableitung durch verwölbte Topfböden soll der Energietransport so verbessert werden, daß die Gebrauchseigenschaften nicht wesentlich schlechter als bei "gutem" Geschirr sind. Gleichzeitig müssen die sonstigen wesentlichen Eigenschaften der Kochfläche erhalten bleiben. Im sichtbaren Bereich muß die Transmission so eingestellt sein, daß eingeschaltete Heizelemente, auch bei niedriger Leistung, sichtbar sind, andererseits bei voller Leistung die Augen vor schädlicher Strahlung geschützt und nicht geblendet werden. Die Platte muß das Licht so stark absorbieren, daß sie in Aufsicht im unbeheizten Bereich undurchsichtig wirkt. Die bisher mit Erfolg eingesetzten Materialzusammensetzungen sollen dabei so wenig, wie möglich geändert werden.

Um die Variabilität der Transmission im IR-Bereich zu erreichen, mußten bisher die verwendeten Kombinationen der färbenden Oxide erweitert werden, da ansonsten die starke Absorption im sichtbaren Bereich bis ca.  $600 \text{ nm}$  und die variable Absorption im IR-Bereich nicht gleichzeitig erreicht werden können. Von den beiden färbenden Oxiden, die in h-Quarz-Mischkristall-haltigen Glaskeramiken bis ca.  $600 \text{ nm}$  stark absorbieren und ab ca.  $1000 \text{ nm}$  sehr gut transparent sind, kann z. B. das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nur in sehr geringen Mengen verwendet werden,

da es die obere Entglasungstemperatur stark ansteigen läßt und die zugehörigen Gläser nicht verarbeitet werden können.

Dies zeigt aber nur eine von vielen weiteren hier nicht zu diskutierenden Schwierigkeiten, die IR-Transmission über die Kombination von färbenden Oxiden einzustellen, wobei die Einstellungsmöglichkeit darüber hinaus auch noch auf den Wellenlängenbereich bis  $2,6 \mu\text{m}$  begrenzt ist.

2. Eine weitere Aufgabe ist es, die Gesamt-Transmission von anorganischen Materialien z. B. Glaskeramiken zu erhöhen, bei denen aufgrund von färbenden Oxiden zur Einfärbung im sichtbaren Bereich die Transmission im nahen Infrarot ( $600 \text{ nm}$  bis  $2 \mu\text{m}$ ) gering ist.

3. Des weiteren ist es Aufgabe der Erfindung, ein anorganisches Material, insbesondere eine h-Quarz- und/oder Keatit-Mischkristall-haltige Glaskeramik und deren Herstellung vorzustellen, die eine ausreichende Stabilität gegenüber Temperatur/Zeit-Belastungen besitzt, wie sie z. B. bei der Anwendung als Kochfläche auch unter Extrembedingungen oder bei Einsatz als Kochgeschirr, oder als Dom für einen IR-Detektor an Flugzeugen auftreten.

Die Stabilität gegenüber der oben erwähnten Umwandlung läßt sich auf verschiedene Art und Weise spezifizieren; in der DE-PS 24 29 563 wurde ein bestimmtes Keramisierungsprogramm mehrfach durchlaufen, und es wurde die Variation des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_{20/700}$  in Abhängigkeit von der Zahl der Umwandlungszyklen bestimmt.

Es konnte nun überraschenderweise gefunden werden, daß die Aufgaben der Erfindung durch die variable Einstellbarkeit der IR-Transmission im Wellenlängenbereich von etwa  $2,7 - 3,3 \mu\text{m}$  gelöst werden, wenn die anorganischen Materialien einen Wassergehalt von kleiner  $0,03 \text{ mol/l}$  aufweisen. Dadurch wird die Transmission im Bereich von  $2,7 \mu\text{m}$  bis  $3,3 \mu\text{m}$  stark erhöht. Während die bis jetzt üblichen Maßnahmen nur im Spektralbereich zwischen  $1,0 \mu\text{m}$  und  $2,5 \mu\text{m}$  wirksam werden, wird hier ein völlig neuer Bereich von Optimierungsmöglichkeiten eröffnet.

Insgesamt ist es nun möglich, die Transmission im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich wie oben angedeutet, durch entsprechenden Einsatz von Keimbildnern, Dotierung mit Oxiden färbender Ionen und Wahl der Keramisierungsparameter in großen Bereichen einzustellen, und die Transmission im Spektralbereich oberhalb etwa  $2,5 \mu\text{m}$  durch den Wassergehalt der Glaskeramik zu bestimmen und einzustellen.

Die hohe Transmission in diesem Spektralbereich ist für viele Anwendungen der Glaskeramik von Vorteil. So erhöht sich z. B. die Transmission der Wärmestrahlung eines konventionellen Heizelementes, wie es in Kochfeldern zum Einsatz kommt, durch die erfindungsgemäße Neuerung um bis zu 40%.

Übliche Glaskeramikzusammensetzungen weisen typischerweise Wassergehalte von  $0,04 \text{ Ma\%}$  und mehr auf ( $= 0,06 \text{ mol/l}$ ).

Der Wassergehalt eines anorganischen Materials, wie einer Glaskeramik wird dabei über die Transmission im Wellenlängenbereich zwischen  $2,5 - 5,0 \mu\text{m}$  z. B. mit einem Infrarotspektrometer, Modell 682 der Firma Perkin-Elmer an 3 mm dicken Proben durch folgendes Vorgehen ermittelt (siehe auch Fig. 1-7):

Aus der Transmissionsmessung wird der T-Wert bei der Wasserbande bei ca.  $2,8 \mu\text{m}$  ermittelt und entsprechend der Formel  $E = 1/d \times \lg 1/T_i \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  die Extink-

tion errechnet, wobei  $d$  = Dicke der Probe (cm) und  $T_i$  = Reintransmissionswert, entsprechend  $T_i = T/P$  mit  $P$  = Reflexionsfaktor.

Aus  $P = 2n/n^2 + 1$ , mit  $n$  als dem Brechwert des Materials errechnet sich der Wassergehalt  $c$  aus  $c = E/\epsilon$  ( $\text{mol} \times \text{l}^{-1}$ ).

Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  in ( $\text{l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) ist z. B. den Arbeiten von H. Franz, H. Scholze, Glas-techn. Berichte 36, 1963, Seite 350; H. Franz, Glastechn. Berichte 38, 1965, Seite 57; H. Franz, J. Am. Ceram. Soc. 49, 1966, Seite 475 zu entnehmen.

Es ist bekannt, daß Glaskeramiken basierend auf  $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  mit Hochquarz-Mischkristallen als wesentlicher Kristallphase, eine niedrige thermische Ausdehnung über weite Temperaturbereiche aufweisen. Zur Herstellung dieser Glaskeramik wird zunächst ein Glas erschmolzen, das neben den zur Hochquarz-Mischkristallbildung notwendigen Hauptkomponenten  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und ggf.  $\text{ZrO}_2$  als Keimbildner für die spätere Kristallisation enthält. Häufig werden auch  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  zugegeben; durch Einbau dieser Oxide kann der Temperaturbereich, für den eine geringe thermische Ausdehnung beobachtet wird, erweitert bzw. eingeschränkt werden. Die Zugabe der Alkalien  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  sowie von  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{SrO}$  verbessert die Schmelzbarkeit des Glases. Das Glas wird dann direkt aus der Schmelze geformt, z. B. in Platten durch Walzen oder auch Ziehen, oder auch in Rohre und Stäbe durch Ziehen über entsprechend geformte Düsen.

In einem zweiten Temperaturprozeß, der sog. Keramisierung, werden in dem Glas die Hochquarz-Mischkristalle ausgebildet, und damit eine thermische Ausdehnung nahe Null eingestellt. Durch geeignete Einstellung der Kristalldichte über den Gehalt an den Keimbildnern  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  im Glas und Wahl der Keramierungsparameter können mit dieser Methode hochtransparente Glaskeramiken hergestellt werden. Durch Zugabe färbender Komponenten, wie Fe, Ni, Co, Mn, Cr und V, können andererseits gewünschte Transmissionsänderungen und damit auch die Farben der Glaskeramiken eingestellt werden.

Derartige Glaskeramiken finden breite Anwendungen in Bereichen, die eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit und/oder Formstabilität bei Temperaturzyklen erfordern.

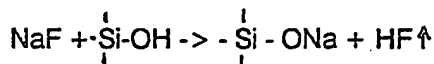
In bevorzugter Ausführungsform wird der Wassergehalt in der Glaskeramik nach der Erfindung auf Werte von kleiner 0,01 mol/l, insbesondere auf kleiner als 0,005 mol/l eingestellt, weil diese Maßnahmen zu den hohen Transmissions-Werten im Wellenlängenbereich zwischen 2700 nm bis 3300 nm von mehr als 40% bzw. von mehr als 60% (für 3 mm dicke Glaskörper) führen.

Zur Reduzierung, bzw. weitgehenden Entfernung der im Wellenlängenbereich  $\lambda$  von ca. 2,5 bis 3,5  $\mu\text{m}$  absorbierenden OH-Ionen in Gläsern eignen sich dabei folgende Verfahren:

#### 1. Chemische Entwässerung

Hierbei werden fest in das Glasnetzwerk eingelagerte OH-Gruppen (freie OH-Gruppen und Wasserstoffbrückenbindungen) in leicht flüchtige Verbindungen überführt.

So kann z. B. durch Zugabe von Halogeniden zum Gemenge bzw. durch Einbau von Halogeniden im Glas eine Entwässerung nach folgendem Schema erreicht werden:



Die Einleitung von gasförmigen Halogenen ist möglich, jedoch technisch schwer durchzuführen.

Eine weitere Möglichkeit einer chemischen Entwässerung ist die Zugabe von Kohlenstoff, z. B. als Graphit, Carbid oder Metall-Oxalat, wobei die OH-Gruppen unter Bildung von leicht flüchtigen organischen Verbindungen, wie z. B. Methan, aufgespalten werden.

Durch die dabei entstehenden stark reduzierenden Bedingungen kann dieses Verfahren jedoch nur für Glasschmelzen eingesetzt werden, die von polyvalenten Komponenten weitgehend frei sind und insbesondere auch von Bestandteilen die leicht bis in den elementaren Zustand reduzierbar sind.

#### 2. Physikalische Entwässerung

Hierbei wird der Wasserdampfpartialdruck über der Schmelze soweit reduziert, daß der OH-Gehalt in der Schmelze durch Diffusionsvorgänge stark verringert wird.

Hierzu wird ein Unterdruck über der Schmelze erzeugt, z. B. durch Evakuieren des Ofenraumes. Für kontinuierliche Verfahrensweisen ist dafür aber ein hoher apparativer Aufwand erforderlich, da die Diffusionsvorgänge weitgehend nur an der Oberfläche der Schmelze stattfinden, d. h. in der Schmelze Konvektionsströmungen erzeugt werden müssen, um eine ausreichende Entwässerung zu erzielen.

Ein weiteres Problem des Vakuum-Verfahrens liegt darin, daß Glaskomponenten mit einem niedrigen Dampfdruck, wie z. B. Alkalioxide zumindestens teilweise verdampfen können, und sich dadurch die Glaszusammensetzung unkontrolliert verändert.

Vorteilhafter ist daher in jedem Fall durch die Schmelze getrocknete Gase zu leiten, um sie zu entwässern.

Durch Diffusion der OH-Ionen in die dadurch erzeugten Glasblasen, die einen sehr niedrigen Wasserdampfpartialdruck aufweisen, wird eine Schmelze mit vertretbarem Aufwand sehr wirkungsvoll entwässert.

Dabei sollten bevorzugt solche Gase eingesetzt werden, die leicht und ohne Reaktion mit den Komponenten wieder aus der Schmelze entfernbar sind, wie z. B. Sauerstoff und/oder Edelgase.

3. Dabei ist es auch möglich, chemische und physikalische Entwässerung zu kombinieren.

So ist beispielsweise ein Verfahren, bei dem in die mit Halogeniden dotierte Schmelze getrocknete Gase eingeleitet werden, besonders effektiv und rationell um die Schmelze soweit zu entwässern, daß die OH-Absorption im Infraroten-Spektralbereich erheblich reduziert wird.

Zur weiteren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung sollen die folgenden Ausführungsbeispiele und die dazugehörigen Figuren dienen:

#### Beispiel 1

Ein zur Herstellung von Glaskeramik geeignetes Grundglas aus dem kristallisierbaren Glassystem  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  z. B. der Zusammensetzung (in Gew.%)

$\text{SiO}_2$  64,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  22,1,  $\text{Li}_2\text{O}$  3,5,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,6,  $\text{BaO}$  2,0,  $\text{ZnO}$

1.7, MgO 0.5, TiO<sub>2</sub> 2.4, ZrO<sub>2</sub> 1.6, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.3, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.3, wurde in einem 5 l Platintiegel bei 1580°C aus üblichen Rohstoffen erschmolzen.

Während des Einschmelzens wurde über ein Einleitungsrohr mit mehreren Ausblasdüsen 2.5 l CO<sub>2</sub> pro Minute in die Schmelze eingeleitet.

Das Gas wurde vorher mittels Kieselgel und einer Molekularsiebkolonne getrocknet (Taupunkt ca. -70°C).

Nach dem das Gemenge vollständig aufgeschmolzen war, wurde weitere 2 h lang 5 l/min. CO<sub>2</sub> in die Schmelze eingeleitet.

Anschließend erfolgte 30 min. lang eine O<sub>2</sub> Einleitung, ebenfalls mit 5 l/min., wobei auch der Sauerstoff vorher getrocknet war.

Danach wurde die Schmelze 3 h bei 1520°C bis 1600°C geläutert.

Ist eine Schmelzgefäßabdeckung nur bedingt möglich, wird eine Gasspülung des Ofenraumes bzw. des Schmelzoberfläche durchgeführt.

Im Beispiel wurde während der gesamten Behandlungszeit der Schmelze 8 l/min. getrocknetes Argon (Taupunkt ca. -70°C) übergeleitet.

Nach Läuterung wurde die Schmelze homogenisiert, in eine Form gegossen und mit 7°C/h abgekühlt.

Ein Teil des gekühlten Glasblockes wurde dann keramisiert.

Fig. 1 zeigt die Transmission des abgekühlten Glases, Fig. 2 die Transmission der keramisierten Probe. Beide Proben waren 3 mm dick.

#### Beispiel 2

Scherben eines Halogenid-haltigen Glases der Zusammensetzung (in Masse-%) SiO<sub>2</sub> 63, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23.3, Li<sub>2</sub>O 3.7, Na<sub>2</sub>O 0.5, MgO 0.5, ZnO 1.6, BaO 2.0, TiO<sub>2</sub> 2.4, ZrO<sub>2</sub> 1.7, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.3, NaCl 1.0,

wurden in einem Platintiegel (wie in Beispiel 1) unter Atmosphärenbedingungen bei 1580°C aufgeschmolzen.

Das weitere Vorgehen entsprach exakt dem des Beispiels 1, nur wurde hier anstelle von CO<sub>2</sub> Helium verwendet.

Fig. 3 zeigt die Transmission des gekühlten Glasblockes der nach dieser Vorgehensweise erhalten wurde, Fig. 4 die Transmission der keramisierten Probe (d = 3 mm).

#### Beispiel 3

Ein zur Herstellung von Glaskeramik geeignetes Grundglas der Zusammensetzung (in Massen-%) SiO<sub>2</sub> 55, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 26.5, Li<sub>2</sub>O 3.6, K<sub>2</sub>O 0.6, MgO 1.1, ZnO 1.5, TiO<sub>2</sub> 2.2, ZrO<sub>2</sub> 1.8, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 7.0, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.7 und NaF 1.5, wurde in einem elektrisch beheizten Wannenofen bei Temperaturen von 1580°C im Einschmelzteil durch Einleiten eines getrockneten Helium-Sauerstoffgemisches (je 50 Vol.%) sowie gleichzeitigem Überleiten von getrockneter Luft "entwässert" (Taupunkt der Gase ca. -70°C).

Hierzu wurde im Einschmelzteil ein Rührer zur Gas-einleitung mit mehreren Ausblasdüsen so in die Schmelze eingebracht, daß das eingeleitete Gas gleichmäßig und mit einem mittleren Durchmesser der Blasen von etwa 5 mm über einen großen Bereich des Einschmelzbeckens verteilt werden konnte. Die anschließende Läuterung der Schmelze erfolgte, wie sie herkömmlich üblich ist.

Fig. 5 zeigt die Transmission des nach diesem Beispiel

erhaltenen nicht keramisierten Glases, Fig. 6 die Transmission der keramisierten Glaskeramik-Probe (d = 3 mm).

Fig. 7 zeigt die Transmission (%) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (nm) einer Glaskeramik nach dem Stand der Technik (CERANR "HIGHTRANS") und im Vergleich hierzu einer Glaskeramik nach der vorliegenden Erfindung.

Aus Fig. 7 ist die signifikante Steigerung der Transmission im Wellenlängenbereich zwischen 2500 nm und 3500 nm bei Glaskeramiken nach der Erfindung, im Vergleich zu herkömmlichen Werkstoffen sehr gut abzulesen. Während bei herkömmlichen Glaskeramik-Werkstoffen die Transmission in diesem Bereich bis auf Werte von unter 3% (bei etwa 2900 nm) absinken kann, kann die Transmission bei Glaskeramiken nach der Erfindung immer deutlich über 60% (!) bleiben.

Ein Beispiel aus dem Bereich Kochflächen für Herde, hergestellt aus dem Glaskeramikmaterial nach der Erfindung soll veranschaulichen, welche Vorteile alleine schon für diese Anwendung resultieren.

Derzeit läßt sich bei Herden mit Glaskeramik-Abdeckung durch Verwendung von gutem plan aufliegendem Geschirr eine kurze Ankochdauer erreichen. Hat der Verbraucher jedoch ein Geschirr mit verwölbttem Boden, verlängert sich die Ankochdauer drastisch. Wird bei einem Kochgerät gemäß dem Stand der Technik statt eines guten Geschirrs mit einer Wölbung kleiner 1 mm ein emailliertes Geschirr mit 4.5 mm Wölbung benutzt, verlängert sich die Ankochdauer für 2 l Wasser von 10,4 auf 12,4 min.

Benutzt man eine Glaskeramik nach der vorliegenden Erfindung, ist durch den höheren Anteil direkter Strahlung zum einen die Ankochdauer auch bei gutem Geschirr kürzer; im Beispiel werden 9,7 min. für 2 l Wasser erreicht. Wichtiger ist jedoch die Verbesserung bei schlechtem Geschirr. Hier wird eine Ankochdauer von 10,7 min. (gegenüber 12,4 min.; siehe oben) erreicht. Das Kochgerät bietet bei Verwendung von emailliertem Geschirr somit eine von der Geschirrqualität annähernd unabhängige Leistung. Wird das die Wärmestrahlung weniger gut absorbierende Edelstahl-Geschirr verwendet, wird gegenüber dem Stand der Technik (Ankochdauer 13,2 min. für 2 l Wasser) mit 12,2 min. immerhin noch eine erhebliche Verbesserung erzielt. Die Abhängigkeit der Ankochdauer von der Topfqualität wird auf 2/3 reduziert.

Die Gesamt Transmission für die Strahlung von Grillstäben oder offenen Heizwendeln (750°C bis 1000°C) kann nach der Erfindung z. B. auch für das kommerzielle Produkt "CERAN color" von 18% auf 25% (und damit um den Faktor 1,4) erhöht werden.

#### Patentansprüche

1. Transparentes oder transluzentes anorganisches Material, insbesondere eine Glaskeramik und/oder ein Verbundwerkstoff mit einem niedrigen, mittleren thermischen Längenausdehnungs-Koeffizienten  $\alpha$  -50°C bis 700°C im Bereich von  $-1 \times 10^{-6}$  bis  $+2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , mit der Zusammensetzung (in Masse-%) von Li<sub>2</sub>O 2,5-6,0, Na<sub>2</sub>O 0-4,0, K<sub>2</sub>O 0-4,0, Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 0,2-4,0, MgO 0-3,0, ZnO 0-3,0, BaO 0-3,5, CaO 0-1,0, SrO 0-1,0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18-28, SiO<sub>2</sub> 50-70, TiO<sub>2</sub> 1,0-7,0, ZrO<sub>2</sub> 0-3,5, TiO<sub>2</sub> + ZrO<sub>2</sub> 1,0-7,0, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-8,0, mit färbenden Komponenten (in Masse-%) wie V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-2,0, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-2,0, MnO 0-2,0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0—2,0, CoO 0—2,0, NiO 0—2,0, und ggf. mit üblichen Läutermitteln wie  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , NaCl und  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , mit Hochquarz- und/oder Keatit-Mischkristallen als wesentlicher Kristallphase, das insbesondere zur Herstellung von Platten, von Rohren oder von Formteilen geeignet ist, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Material einen Wassergehalt von kleiner 0,03 mol/l aufweist, und im Wellenlängenbereich von 2,7—3,3  $\mu\text{m}$  eine variabel einstellbare, hohe Transmission besitzt.

2. Anorganisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Wassergehalt von kleiner als 0,01 mol/l, insbesondere von kleiner als 0,005 mol/l aufweist.

3. Anorganisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Transmission eines 3 mm dicken Körpers im gesamten Wellenlängenbereich zwischen 2700 nm bis 3300 nm mehr als 10% beträgt.

4. Anorganisches Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Transmission eines 3 mm dicken Körpers im gesamten Wellenlängenbereich zwischen 2700 nm bis 3000 nm mehr als 40%, insbesondere mehr als 60% beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Materials nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt in der Schmelze mittels eines auf die Schmelze einwirkenden Vakuums eingestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Vakuum kleiner 500 mbar beträgt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemenge 0,1 bis 2,5 Masse-% von mindestens einem der Halogene Cl, F, Br und J in Form von Halogeniden zugegeben wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Materials nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt in der Schmelze durch Einleiten von trockenen Gasen in die Schmelze eingestellt wird.

9. Verfahren nach dem Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß trockene Gase mit einem Taupunkt kleiner  $-30^\circ\text{C}$  insbesondere kleiner  $-70^\circ\text{C}$  in die Schmelze eingebracht werden.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Gase  $\text{CO}_2$  und/oder  $\text{N}_2$  und/oder  $\text{O}_2$  und/oder  $\text{NO}_x$  und/oder eines aus der Gruppe der Edelgase verwendet werden.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Gase He und/oder  $\text{O}_2$  in die Schmelze eingeleitet werden.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase gleichzeitig und/oder zeitlich und räumlich getrennt in die Schmelze eingebracht werden.

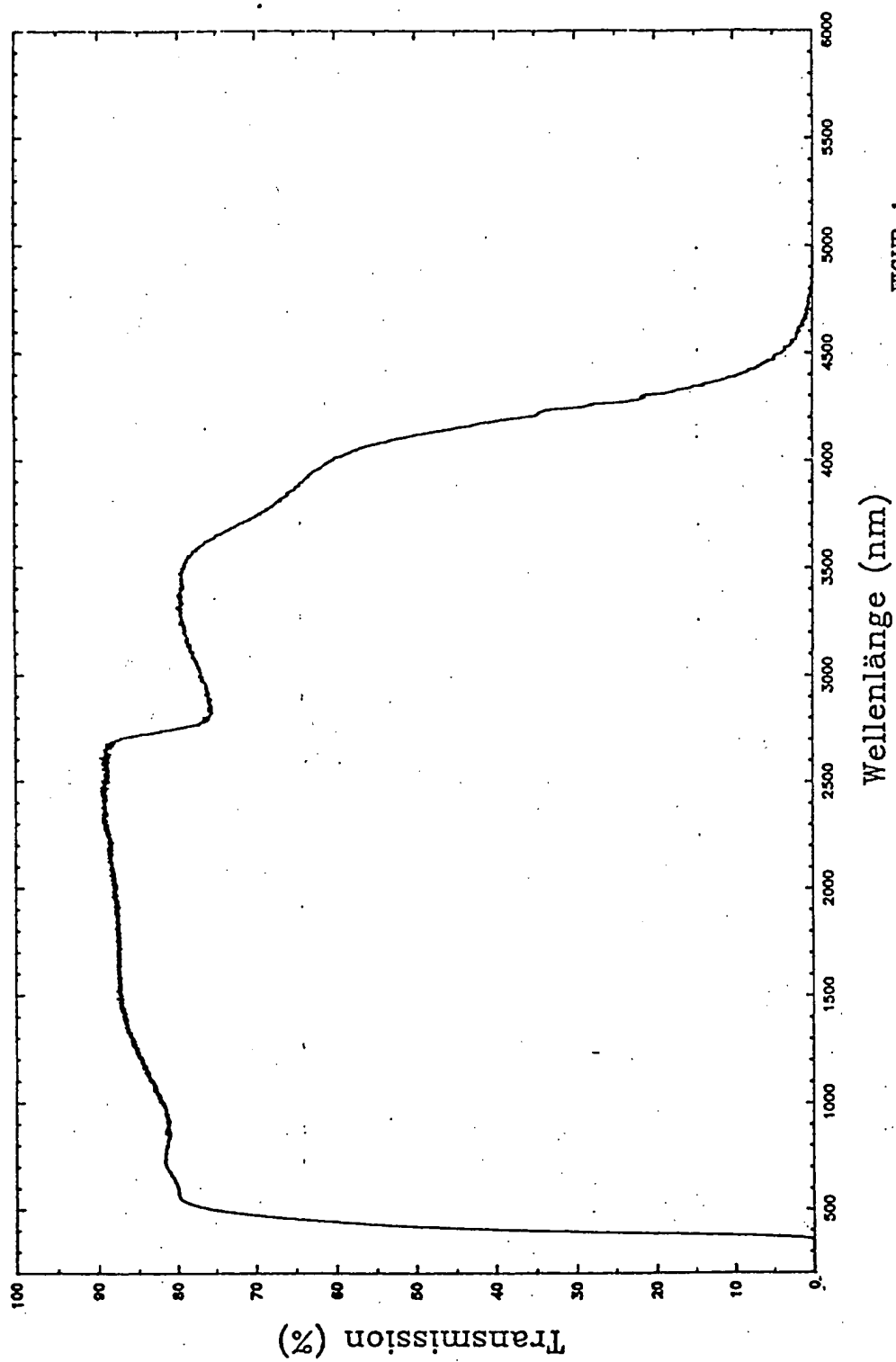
13. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemenge zusätzlich 0,1 bis 2,5 Masse-% von mindestens einem der Halogene Cl, F, Br und J in Form von Halogeniden zugegeben werden.

14. Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Materials nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt in der Schmelze durch Zugabe von 0,01 bis 2 Masse-% Kohlenstoff zum Gemenge, insbesondere durch Zugabe von reinem, elementarem Kohlenstoff und/oder von Carbiden und/oder von organischen Koh-

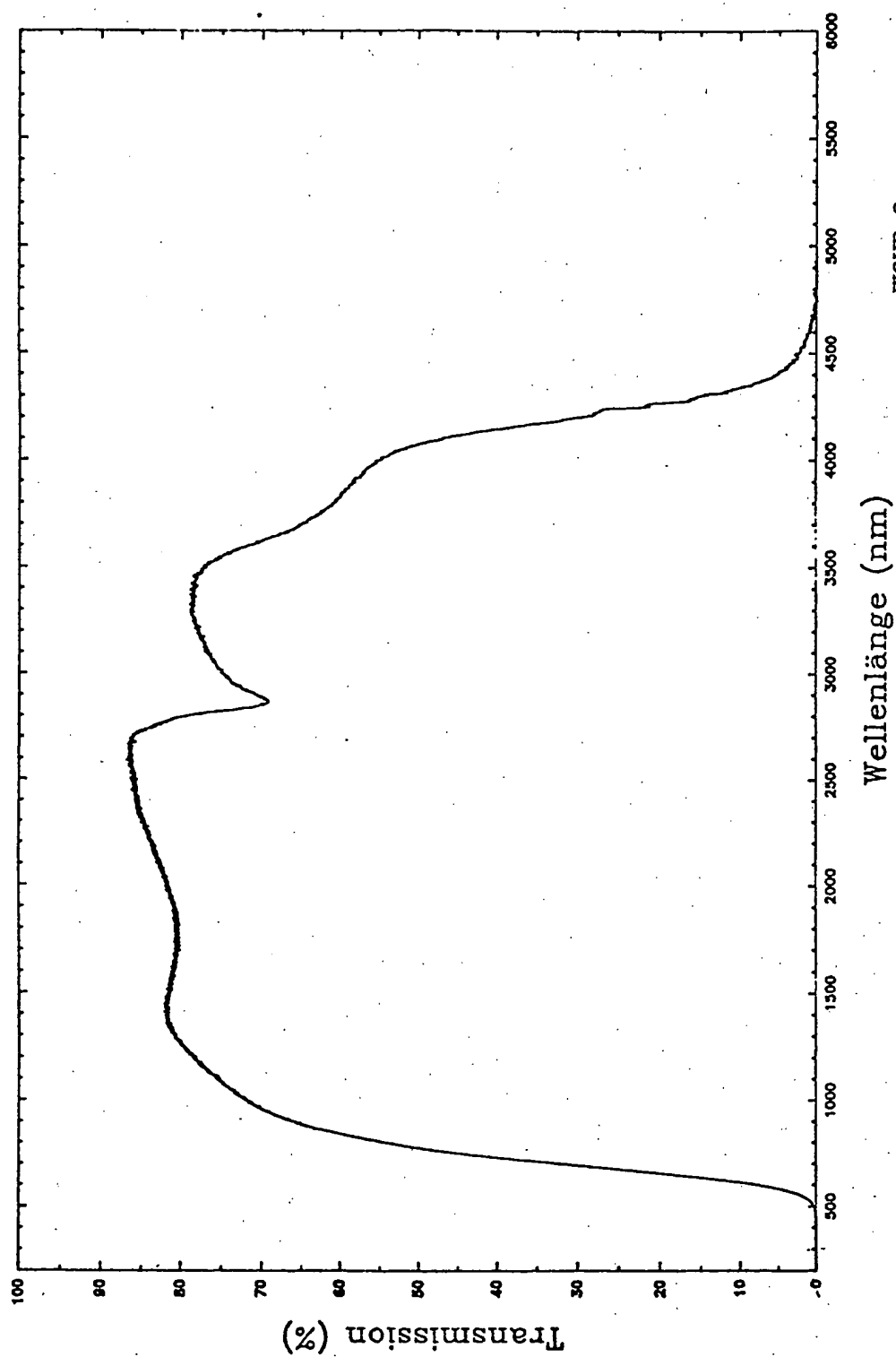
lenstoffverbindungen eingestellt wird.

15. Verwendung eines anorganischen Materials, insbesondere einer Glaskeramik und/oder eines Verbundwerkstoffs nach den Ansprüchen 1 bis 4, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 14, als beheizbare Platten zum Kochen und Grillen, für Heizgeräte, IR-Trockner, Kamin-Sichtscheiben, als Kochgeschirr und als Fenster und Dome für IR-Detektoren.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

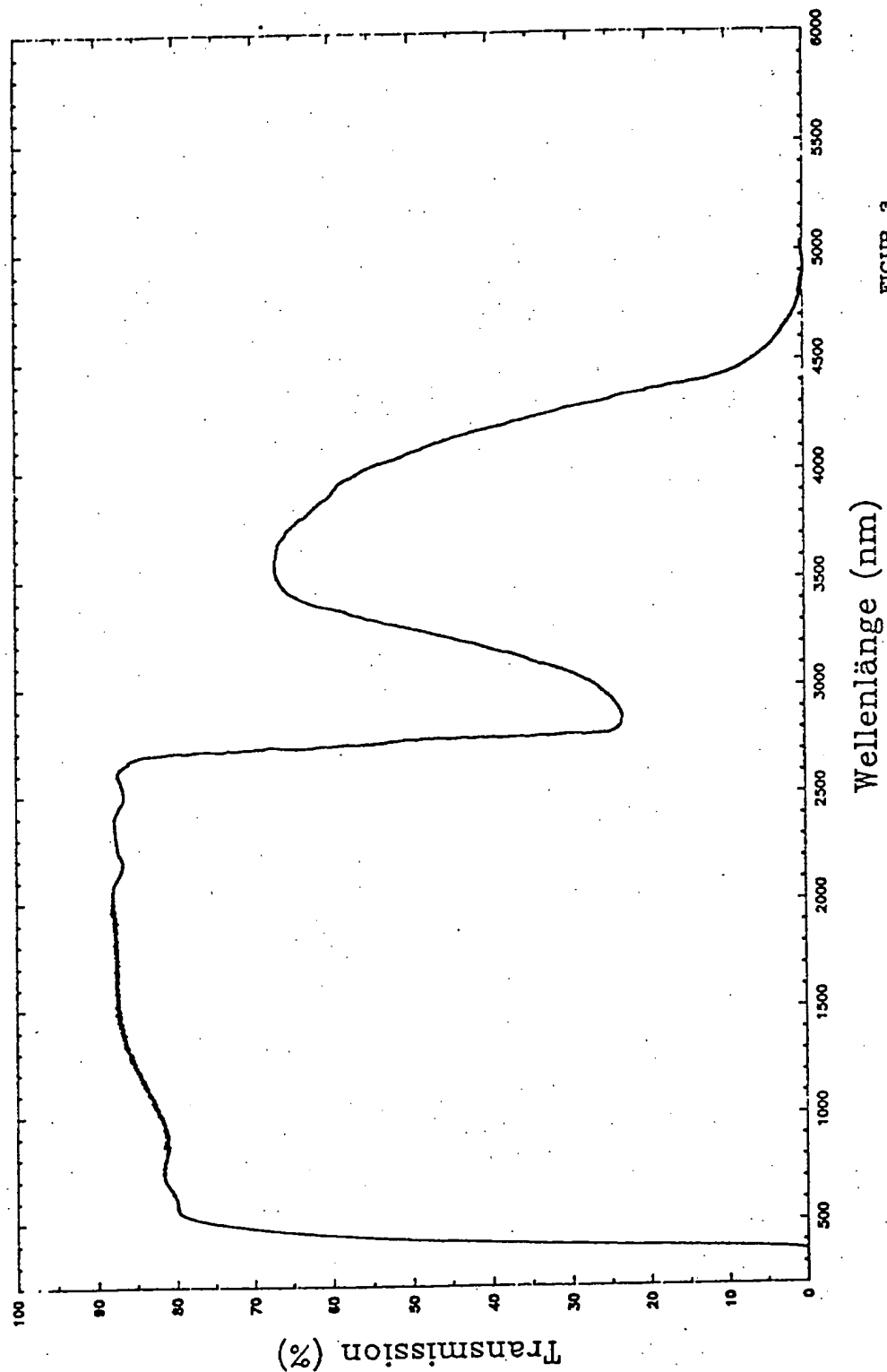


FIGUR 1

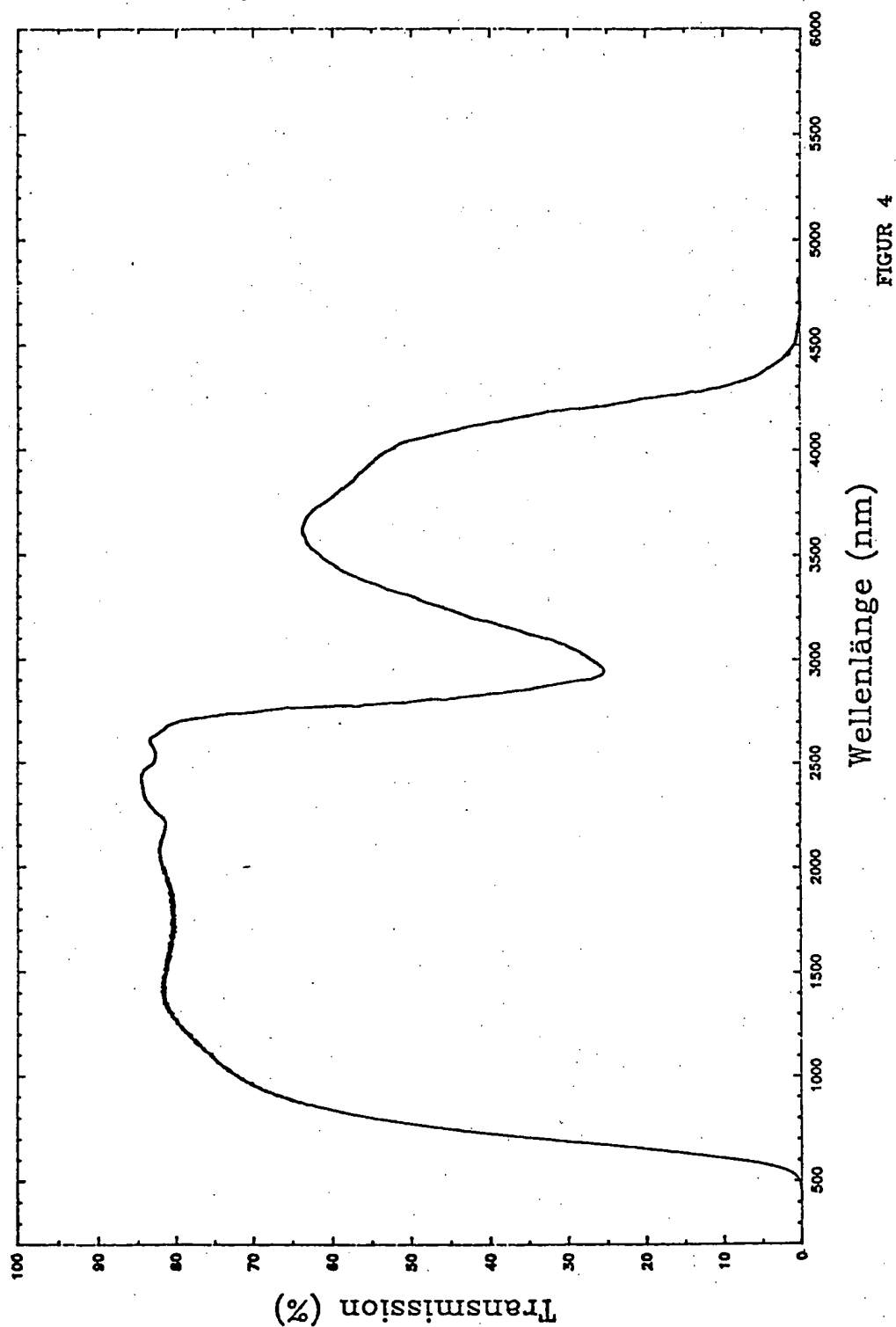


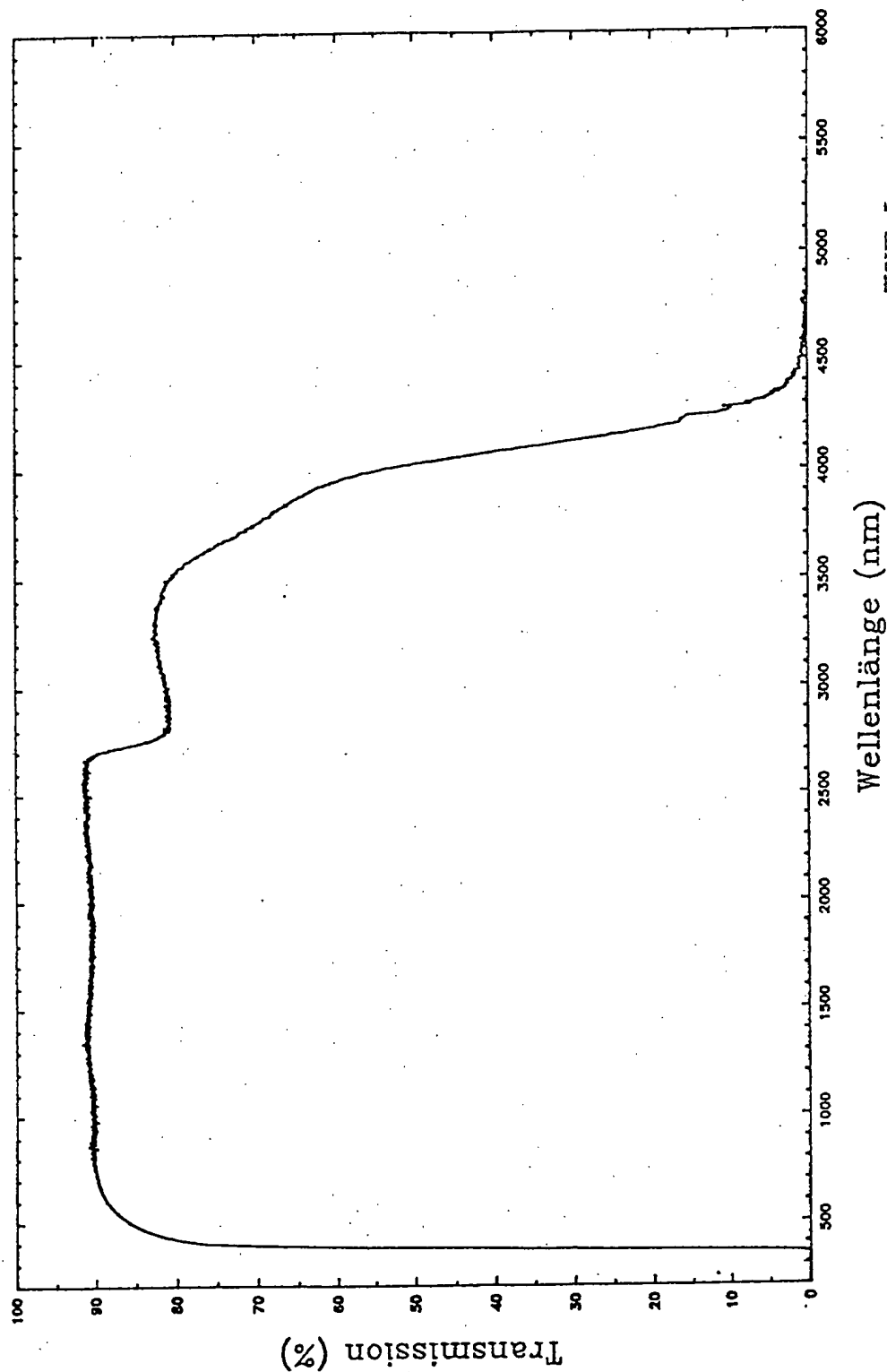
FIGUR 2



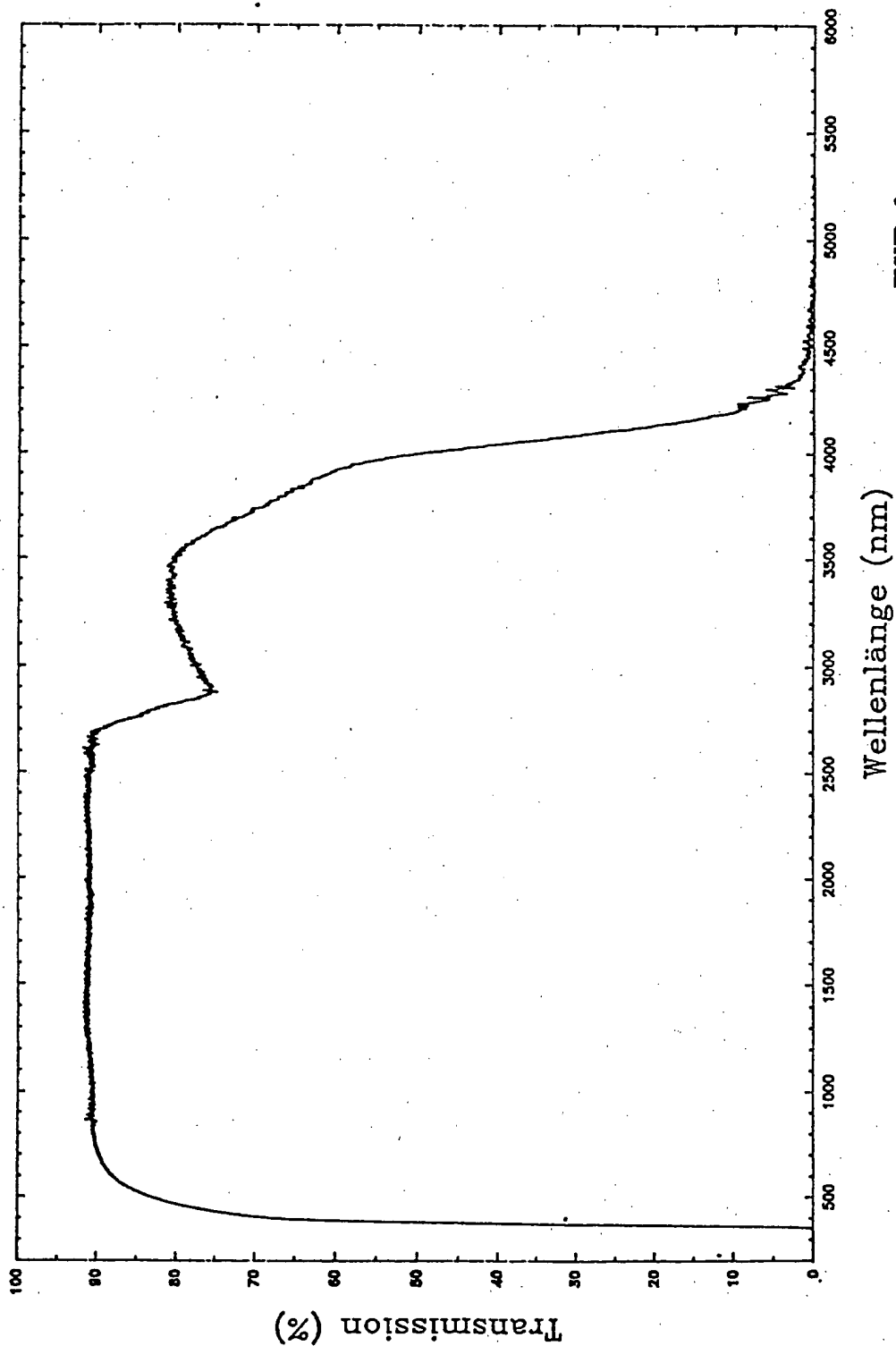


FIGUR 3

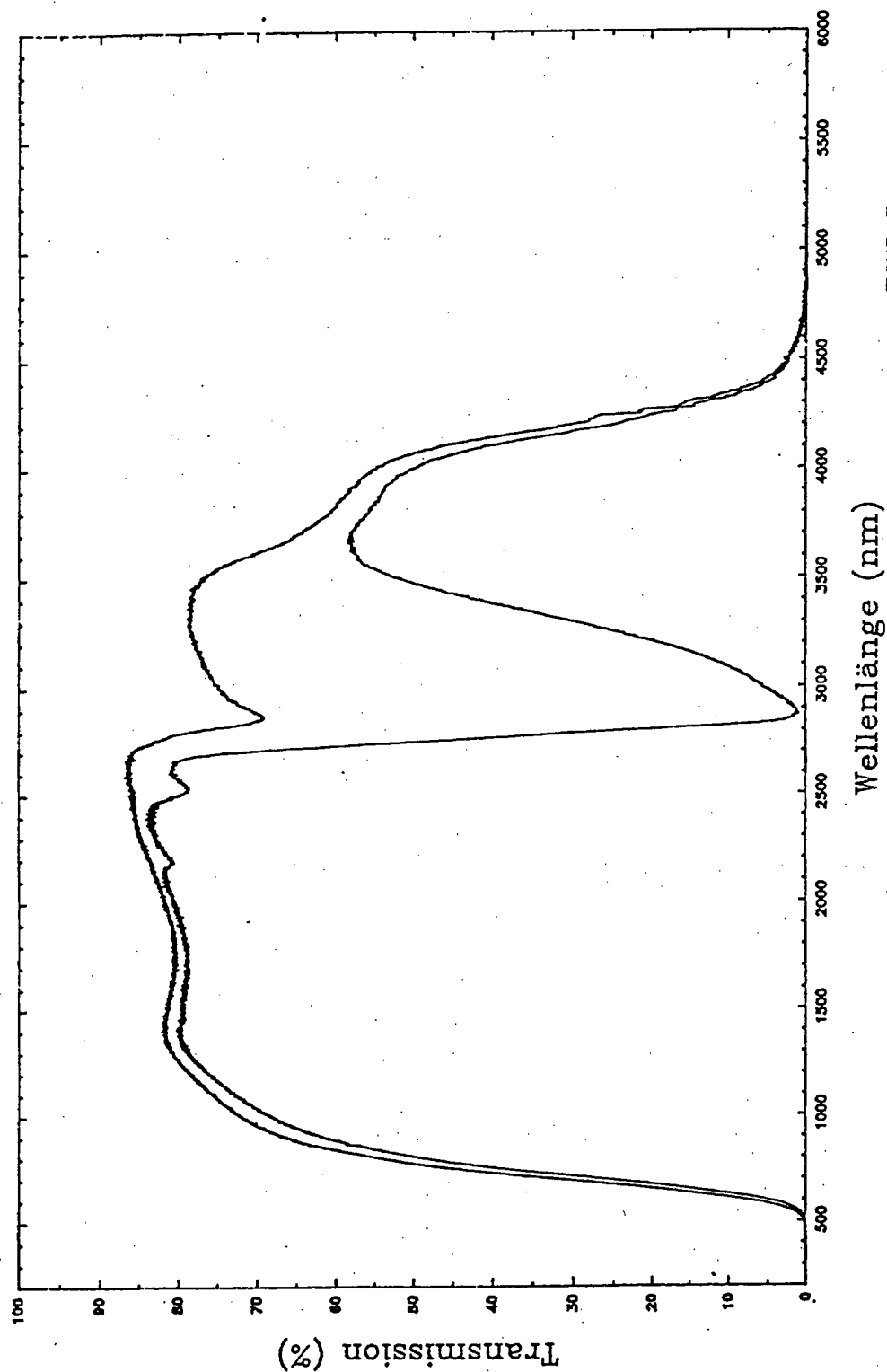




FIGUR 5



FIGUR 6



FIGUR 7